(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

(12) **Patentschrift**

(11) **DE 2833727 C2**

(51) Int. Cl. 4:
A01N 3/00
A 23 K 3/00
A 23 L 3/34
A 23 B 9/00

(21) Aktenzeichen: P 28 33 727.1-41
(22) Anmeldetag: 1. 8. 78
(43) Offenlegungstag: 5. 4. 79
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 14. 4. 88

DE 2833727 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)
22.09.77 US 835663 21.02.78 US 879305

(73) Patentinhaber:
Bland, Bobby J., Corpus Christi, Tex., US

(74) Vertreter:
Geyer, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Hagemann, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

(72) Erfinder:
gleich Patentinhaber

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

GB 13 46 142 A
US 38 36 655 A
US 38 12 269 A
US 21 54 449 A
MATHEWS, D., SHEETS, R W., J. Chem. Soc. (A), 1969, S.2203-2206;

(54) Teilchenförmiges fungizid wirkendes Material

DE 2833727 C2

BUNDESDRUCKEREI 02. 88 808 115/71 90

Patentansprüche

1. Trockenes, fließfähiges, teilchenförmiges fungizid wirkendes Material, das als Konservierungsmittel für ein im wesentlichen aus einem rohen oder behandelten landwirtschaftlichen Ernteprodukt, einem Abfallprodukt davon oder einem daraus hergestellten Erzeugnis bestehendes Produkt brauchbar ist, wobei dieses Produkt dem mikrobiologischen Abbau unterliegt, einen niedrigen Gehalt an Zucker und einen hohen Gehalt an Zellulose, Stärke und/oder Lignin aufweist und Feuchtigkeit enthält und das fungizid wirkende Material einen Gehalt an einem teilchenförmigen silikatischen Trägermaterial aufweist, wobei 1 Gewichtsteil dieses Trägermaterials etwa 0,1 bis 2 Gewichtsteile Propionsäure in flüssiger Form adsorbiert hat und das Trägermaterial bei Umgebungstemperatur die Bildung monomerer Propionsäure in Propionsäuredämpfen, die sich aus der am Trägermaterial adsorbierten Propionsäure durch Verdampfen bilden, bewirkt und katalysiert, **dadurch gekennzeichnet**, daß das teilchenförmige silikatische Trägermaterial Verxit, Hydrobiotit, Perlit oder Vermiculit einer Teilchengröße von 300 bis 1500 µm ist.

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial durch thermische Blähung erhaltener expandierter Hydrobiotit ist.

3. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial durch thermische Blähung erhaltener expandierter Perlit ist.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein trockenes, fließfähiges, teilchenförmiges fungizid wirkendes Material, das als Konservierungsmittel für ein im wesentlichen aus einem rohen oder behandelten landwirtschaftlichen Ernteprodukt, einem Abfallprodukt davon oder einem daraus hergestellten Erzeugnis bestehendes Produkt brauchbar ist, wobei dieses Produkt dem mikrobiologischen Abbau unterliegt, einen niedrigen Gehalt an Zucker und einen hohen Gehalt an Zellulose, Stärke und/oder Lignin aufweist und Feuchtigkeit enthält und das fungizid wirkende Material einen Gehalt an einem teilchenförmigen silikatischen Trägermaterial aufweist, wobei 1 Gewichtsteil dieses Trägermaterials etwa 0,1 bis 2 Gewichtsteile Propionsäure in flüssiger Form adsorbiert hat und das Trägermaterial bei Umgebungstemperatur die Bildung monomerer Propionsäure in Propionsäuredämpfen, die sich aus der am Trägermaterial adsorbierten Propionsäure durch Verdampfen bilden, bewirkt und katalysiert.

Wenn landwirtschaftliche Ernteprodukte, Körnerfrüchte bzw. Getreide, Tierfutter und dergleichen gelagert werden, ruft das Vorliegen von Feuchtigkeit, selbst in sehr kleinen Mengen, wie Erntefeuchtigkeit in dem Produkt einen mikrobiologischen Abbau hervor. Des weiteren unterliegt das Produkt dem Angriff durch Schimmel und Pilze. Verschiedene Additive sind ermittelt worden, die als Konservierungsmittel und fungizid wirksam sind, wozu Propionsäure zählt. Die flüssige Propionsäure kann direkt auf das Produkt gesprüht werden. Sie kann aber auch zuerst auf einem Trägermaterial adsorbiert werden, das darauf mit dem Produkt vermischt wird. Die Propionsäure verdampft langsam während des Lagerns. Die Propionsäuredämpfe wirken dann bakterizid oder fungizid. Bekannte Trägermaterialien erhöhen die Wirksamkeit der Propionsäure in einem Ausmaß, der als "Trägereffekt" bekannt ist. Es wird angenommen, daß der bei der Verwendung eines Trägermaterials in einem gewissen Ausmaß erfolgte Anstieg der Wirksamkeit auf eine bessere Verteilung der Propionsäure zurückgeht.

Es ist also seit langem bekannt, daß Propionsäure entweder allein oder auf einem Trägermaterial als Konservierungsmittel für Nahrungsmittel verwendet werden kann. Die Verwendung von Propionsäure auf einem Trägermaterial liefert im allgemeinen bessere Ergebnisse, was darauf zurückgeht, daß eine bessere Verteilung der Propionsäure erhalten werden kann. So wird z. B. Propionsäure nach dem aus den US-PS 21 54 449 und 38 12 269 bekannten Stand der Technik als Konservierungsmittel auf einem Siliziumdioxidträger vorgeschlagen. Auch ist es aus der US-PS 38 36 655 bekannt, Propionsäure vermischt mit Natriummethyl-dithiocarbamat einzusetzen.

Obwohl die Verwendung von Propionsäure und anderen Verbindungen als Konservierungsmittel offensichtlich umfangreichen Forschungsarbeiten unterzogen wurde, blieb das Problem des Verderbens und der Vergiftung durch Pilze aufgrund der Pilz(Schimmel)-Aktivität trotz obiger Vorschläge bestehen. Es handelt sich dabei um ein schwerwiegendes industrielles Problem, das auch nicht durch den sich aus der GB-PS 13 46 142 ergebenden und eingangs umrissenen Vorschlag beheben läßt. Konkret wird nach diesem Vorschlag so vorgegangen, daß ein teilchenförmiges silikatischen Trägermaterial herangezogen wird, das eine Teilchengröße von weniger als 10 Mikrometer haben muß. Bei Versuchen hat es sich gezeigt, daß die Zahl der Schimmelpilzkolonien bei einer 7-tägigen Inkubationsdauer drastisch zunahm. Es bestand also trotz des Verfahrens nach der GB-PS 13 46 142 ein Bedarf nach der Bereitstellung neuer, nützlicher und wirksamer Materialien, die besondere Eignung als Konservierungsmittel für ein im wesentlichen aus einem rohen oder behandelten landwirtschaftlichen Ernteprodukt, einem Abfallprodukt davon oder einem daraus hergestellten Erzeugnis bestehendes Produkt brauchbar sind.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, das eingangs bezeichnete fungizid wirkende Material so weiter zu bilden, daß auch bei mehrtägiger Inkubationsdauer die Zahl der Schimmelkolonien nicht ansteigt, sondern sogar noch merklich abnimmt.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß das teilchenförmige silikatische Trägermaterial Verxit, Hydrobiotit, Perlit oder Vermiculit einer Teilchengröße von 300 bis 1500 Mikrometern ist.

Das erfindungsgemäße Konservierungsmittel ist also mit besonderem Erfolg zum Hemmen der Pilzbildung sowie des Pilzwachstums in den genannten Produkten geeignet. Es hat sich bei einem Vergleich der Erfindung mit dem Vorschlag der GB-PS 13 46 142 gezeigt, daß bei Wahl von Verxit, Hydrobiotit, Perlit oder Vermiculit eine Teilchengröße von 300 bis 1500 Mikrometern als teilchenförmiges silikatisches Trägermaterial eine überraschend günstige Unterdrückung von Schimmelkolonien während einer 7-tägigen Inkubationsdauer zeigt. Dies überrascht um so mehr, weil in der GB-PS 13 46 142 die strikte Forderung aufgestellt ist, die Teilchengröße des Trägermaterials unterhalb 10 Mikrometer zu halten.

Wesentlicher Gesichtspunkt der Erfindung ist demzufolge die Verwendung bestimmter Aluminiumsilikate der genannten Art als Trägermaterial der Propionsäure,

wobei bei einer bestimmten Menge an adsorbierter Propionsäure eine erhöhte bakterizide bzw. fungizide Wirkung erreicht wird. Bei der Untersuchung der Mechanismen, nach denen beispielsweise bei Verwendung des Hydrobiotits eine erhöhte Aktivität erhalten wird, wurde gefunden, daß die Dämpfe, die von einem mit Propionsäure beladenen Vermiculit abdampfen und die die bakterizide und fungizide Wirkung hervorrufen, einen größeren Anteil an Propionsäure in monomerer Form enthalten und die monomere Form der Propionsäure die effektive Spezies ist, die als bakterizides oder fungizides Mittel wirkt.

Im flüssigen Zustand sind die Moleküle der Propionsäure mittels Wasserstoffbrücken sehr stark assoziiert. Das bedeutet, der Wasserstoff der Hydroxylgruppe eines Moleküls ist mit dem Sauerstoff der Carbonylgruppe eines anderen Moleküls assoziiert. Diese Tatsache ist bekannt. Es ist ebenfalls bekannt, daß Propionsäuremoleküle in der Dampfphase sowohl in der monomeren Form als auch in der dimeren Form in einem Gleichgewicht vorliegen, wobei das Gleichgewicht stark zu Gunsten der dimeren Form verschoben ist. In der Literatur ist die Gleichgewichtsverteilung der Propionsäure im Dampfzustand bezüglich der monomeren und dimeren Form bereits diskutiert worden, des weiteren ein Oberflächeneffekt, der eine Verschiebung des Gleichgewichts bewirken kann, so daß entweder größere oder kleinere Mengen an monomerer Propionsäure vorliegen (Mathews, D. M. und Sheets, R. W., J. Chem. Soc. (A) (London), S. 2203–2206 (1969)). Die vorstehend genannte Literaturstelle befaßt sich lediglich mit der Chemie der Propionsäure in der Dampfphase und beschreibt an keiner Stelle, daß eine Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten der monomeren Form bei der Konservierung von Nahrungsmitteln wünschenswert ist, noch befaßt sie sich überhaupt mit irgendeiner Form der Nahrungsmittelkonservierung.

Es ist nun gefunden worden, daß die Verwendung bestimmter Arten von Trägern die Aktivität der Propionsäure anheben, da sie die Bildung von Propionsäure in der monomeren Form in den Propionsäuredämpfen, die langsam von dem Propionsäure adsorbiert enthaltenen Trägermaterial verdampfen, bewirken oder katalysieren.

Die Erfindung kann im allgemeinen zur Konservierung jedes rohen oder behandelten landwirtschaftlichen Ernteprodukts, eines Abfallprodukts davon oder eines daraus hergestellten Erzeugnisses zur Anwendung kommen, wobei diese Produkte einen niedrigen Gehalt an Zuckerarten und einen hohen Gehalt an Zellulose, Stärke und/oder Lignin aufweisen. Die Behandlung von Früchten soll dabei nicht eingeschlossen sein. Die Anwendung der Erfindung zur Konservierung von Früchten ist daher nicht zu empfehlen.

Typische Produkte, bei denen die Erfindung angewandt werden kann, stellen dar: Heu (im Ballen oder pelletisiert), Silage, Ernterückstände, wie Maisstoppel, Stoppel von Sorghum (ohne Sacharin) und Weizenstoppel, Biertreber bzw. Malztreber, Fischmehl, Erdnußmehl, verbrauchte Teeblätter, verbrauchter Kaffeesatz, Viehfutter in Form von Erbsenschalen, Sojabohnen, Zuckerrübenschnitzel, Baumwollsamenhüllen und -mehl, Zuckerrohrschnitzel (Bagasse) und Wurzel des Maniokstrauchs (Tapioka). Körnerfrüchte bzw. Getreidekörner stellen die Hauptgruppe der Produkte dar, die erfindungsgemäß konserviert werden können. Der Ausdruck "Körnerfrüchte", der hier verwendet wird, soll nicht nur die rohen Körner selbst erfassen, sondern auch Körner, die einem Häckseln, Mahlen und dergl. unterzogen wurden, um Produkte, wie einen Brei, grobes Mehl oder feines Mehl, zu erzeugen. Den Körnerfrüchten sind Mais, Weizen, Roggen, Gerste, Sorghum ohne Sacharin und Roggen zuzuordnen.

Die erfindungsgemäß behandelten Produkte können auch andere Additive, wie Mineralien, Vitamine, Antibiotika und Protein-Zusatzstoffe, enthalten, die in vielen Nahrungsmitteln, insbesondere im Tierfutter, vorkommen.

Tatsächlich können diese anderen Additive auf dem Trägermaterial, das erfindungsgemäß zusammen mit der Propionsäure genutzt wird, adsorbiert sein. Die Erfindung ist insbesondere bei Tierfutter und Körnerfrüchten, wie Getreide, anwendbar, obwohl sie auf diese Anwendungsgebiete nicht beschränkt ist. In der Praxis werden alle oben aufgezählten Produkte als Tierfutter oder als ein Teil davon verwendet, obwohl einige der Produkte, wie die Bagasse aus Zuckerrohr, bei der Herstellung von Papier und Preßpappe verwendet werden.

Die erfindungsgemäß gewählten Trägermaterialien führen zu dem gewünschten katalytischen Effekt und erfassen diejenigen Aluminiumsilikate, die zusätzlich zu Aluminium und Silizium Eisen und eines oder mehrere Metalle der aus den Erdalkalimetallen und Alkalimetallen bestehenden Gruppe aufweisen. Unter dem Ausdruck "Erdalkalimetalle" fallen Magnesium, Calcium, Strontium und Barium und unter den Ausdruck "Alkalimetalle" Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium. Diese Aluminiumsilikate stellen eine Verbindung dar, die durch die folgende empirische chemische Formel

$$Si_aAl_bFe_cMe_dO_e \qquad (I)$$

erfaßt werden, worin O Sauerstoff, Si Silizium, Al Aluminium, Fe Eisen und Me ein oder mehrere Metalle der aus Erdalkalimetallen und Alkalimetallen bestehenden Gruppe bedeuten und wobei das Atomverhältnis der Elemente in diesen Aluminiumsilikaten so gewählt wird, daß die Summe von c und d 25 nicht überschreitet, wenn a 10, b 2 bis 20, c 0,05 bis 15, d 2 bis 20 und e eine Zahl darstellt, die den Wertigkeitserfordernissen des Siliziums und der vorliegenden Metalle genügt. In der vorstehenden empirischen Formel stellt c die Gesamtzahl dieser Elemente dar, wenn Me zwei oder mehrere Elemente bedeutet. Diese Aluminiumsilikate werden im allgemeinen als Mischungen der Oxide verschiedener vorliegender Metalle angesehen, wie SiO_2 und Al_2O_3, wobei derartige Silikate in Wirklichkeit koordinierte Komplexstruktur zeigen können. Zusätzlich zu den durch Me dargestellten Metallen können auch kleinere Mengen anderer Metallkationen in den natürlich vorkommenden Aluminiumsilikaten enthalten sein. In einigen Fällen können auch Anionen vorliegen, die in diesen Aluminiumsilikaten in Form von z. B. Hydroxylionen und/oder Halogenidionen vorhanden sind.

Derartige Silikate treten natürlich auf. Aber sie können auch im Labor synthetisiert werden. Unter solchen Aluminiumsilikaten, die in der Natur vorkommen, finden sich die glimmerartigen Mineralien Vermiculit und Hydrobiotit. Biotit hat die allgemeine empirische chemische Formel

$$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2.$$

Häufig ist der gesamte Anteil oder ein Teil der Kaliumkationen in solchen empirischen chemischen Formeln

durch andere metallische Kationen ersetzt, wie Calcium, Magnesium und dergl. In den natürlich vorkommenden Silikaten können verschiedene andere Metalle in geringen Mengen vorliegen.

Das für die Zwecke der Erfindung bevorzugte Aluminiumsilikat ist Vermiculit, insbesondere Hydrobiotit, das eine Form des Vermiculits darstellt. Der Name "Vermiculit" wird für eine Gruppe hydratisierter Magnesium-Eisen-Aluminium-Silikate der Glimmergruppe mit einer chemischen Zusammensetzung, die in Abhängigkeit von der Örtlichkeit, an der sie erhältlich sind, schwankt, gewählt. Vermiculit, einschließlich der Hydrobiotit-Form, kann thermisch gebläht (expandiert) werden, um ein Produkt zu erhalten, das relativ große Poren oder Kapillaren, die zwischen Gruppen von Plättchen gebildet wurden, aufweist. Dieses expandierte Produkt wird für die Zwecke der Erfindung bevorzugt. Die thermische Expansion führt zu einem Verhältnis Hohlraumvolumen (Porenvolumen)/Oberflächenbereich, das es möglich macht, daß größere Mengen an Propionsäure aufgenommen bzw. getragen werden können. Thermisch expandierter Hydrobiotit ist als Verxit bekannt und kann ohne weiteres im Handel erhalten werden. Die Verwendung von Verxit in Tierfutter ist bereits entsprechend den US-Nahrungsmittel- und Arzneimittelverwaltungsbestimmungen (21 Code of Federal Regulations-Subpart C-Sections 121.201 und 121.202) genehmigt worden. Verxit ist für einige Arten von Nährstoffen in Tierfuttern bekannt gewesen, obwohl seine Verwendung als Trägermaterial für Propionsäure nicht bekannt war.

Perlit (ein Rhyolith) stellt ebenfalls ein geeignetes Aluminiumsilikat des durch die vorstehende Formel (I) wiedergegebenen Typs dar, das den gewünschten katalytischen Effekt zeigt. Perlit, insbesondere expandierter Perlit, ist ein besonders guter Träger. Wie Vermiculit kann Perlit thermisch gebläht (expandiert) werden, um ein Produkt mit relativ großen Poren oder Kapillaren zu erhalten. Dieses expandierte Produkt stellt eine bevorzugte Form des Perlits für die Zwecke der Erfindung dar.

Das erfindungsgemäß verwendete Trägermaterial wird in feinteiliger Form einer Teilchengröße von 300 bis 1500 µm eingesetzt. Die Teilchengröße von etwa 150 bis 200 µm wird bevorzugt.

Die Beladung des Trägermaterials mit der Propionsäure kann leichter durch bloßes Aufsprühen der flüssigen Propionsäure auf das teilchenförmige Trägermaterial unter Mischen oder Taumeln erreicht werden. Die Menge der an einem Trägermaterial adsorbierten bzw. absorbierten Propionsäure wird derartig gewählt, daß mindestens etwa 0,1 Gewichtsteile Propionsäure auf 1 Gewichtsteil Trägermaterial entfallen. Die Propionsäure sollte nicht in einer solchen Menge auf das Trägermaterial aufgebracht werden, daß das Trägermaterial beim Berühren durchweicht, klebrig oder naß ist, da das teilchenförmige Trägermaterial mit der darin adsorbierten Propionsäure ein trockenes, fließfähiges, teilchenförmiges Material darstellen muß. Die Höchstmenge an Propionsäure, die auf das Trägermaterial aufgebracht werden kann, hängt von dem jeweils verwendeten teilchenförmigen Trägermaterial ab. Z. B. kann ein nicht-expandierter Hydrobiotit bis zu etwa 0,25 Gewichtsteile Propionsäure pro Gewichtsteil Hydrobiotit enthalten. Wenn jedoch Verxit verwendet wird, kann 1 Gewichtsteil Verxit mit bis zu etwa 2 Gewichtsteilen Propionsäure beladen werden. Wenngleich nicht-expandierter Hydrobiotit den gewünschten katalytischen Effekt der Erzeugung monomerer Propionsäure liefert, wird die Verwendung von Verxit wegen der größeren Beladungskapazität pro Gewichtseinheit bevorzugt. Das gleiche gilt für expandierten Perlit. Allgemein bedeutet das, daß die Menge der auf dem Trägermaterial adsorbierten Propionsäure so gewählt werden sollte, daß etwa 0,1 bis 2, vorzugsweise etwa 0,2 bis 1,5 Gewichtsteile Propionsäure auf 1 Gewichtsteil Trägermaterial entfallen.

Wenn die in den Rahmen der Erfindung fallenden Trägermaterialien verwendet werden, wird ein unerwarteter synergistischer Effekt erhalten. D. h., der fungizide Effekt übersteigt deutlich den im allgemeinen erhaltenen gewöhnlichen "Trägereffekt", bei dem Propionsäure auf einem Trägermaterial anstelle der Benutzung in reiner Form eingesetzt wird. Die Verwendung des Trägermaterials, das monomere Propionsäure in den Dämpfen erzeugt, kann tatsächlich ein Problem bei der Suche nach einem geeigneten Behälter zur Lagerung und Verschiffung des konservierenden Materials gemäß der Erfindung aufwerfen. Konservierende Materialien des hier beschriebenen Typs werden im allgemeinen beim Verkauf und Transport in handelsüblichen heißversiegelbaren Beuteln bzw. Säcken verpackt, wobei im allgemeinen Polyäthylenfilme niedriger Dichte wegen ihrer niedrigen Kosten und ihrer Eignung zur Heißversiegelung verwendet werden. Im allgemeinen ist die Verwendung eines wasserdichten, heißversiegelten Behälters erforderlich, um zu verhindern, daß das Konservierungsmittel aus der Atmosphäre Feuchtigkeit absorbiert. Es wurde jedoch gefunden, daß das Konservierungsmittel gemäß der Erfindung nicht in einem Beutel aus Polyäthylen niedriger Dichte gelagert werden darf, da die gebildeten Moleküle der monomeren Propionsäure durch den Polyäthylenfilm wandern, wohingegen die Moleküle der dimeren Propionsäure nicht in einem beachtenswerten Ausmaß durch den Polyäthylenfilm treten.

Das Wandern der monomeren Propionsäure durch den Polyäthylenfilm wird besonders deutlich, wenn das erfindungsgemäße fungizid wirkende Material in einem Beutel gelagert wird, der aus einem Polyäthylenfilm niedriger Dichte, der auf einen Film eines Polymers (wie eines Polyesters, durch den die monomeren Propionsäuremoleküle nicht entweichen) laminiert (geklebt) worden ist, aufgebaut wird. Bei einem derartig mittels eines laminierten Filmmaterials, bei dem das Polyäthylen die innere Auskleidung des Beutels und der Polyester die äußere Umhüllung des Beutels darstellt, sammeln sich Tröpfchen der flüssigen Propionsäure allmählich zwischen den Schichten aus Polyäthylen und Polyester an. Diese Erscheinung tritt deswegen auf, weil die Verschiebung des Gleichgewichts zu der monomeren Propionsäure in den Dämpfen, die von dem Konservierungsmittel abdampfen, und die Antriebskraft zur Bildung von monomeren Propionsäuremolekülen so groß ist, daß die Moleküle der monomeren Propionsäure durch das Polyäthylen treten, bis sie auf den Polyesterfilm treffen. An dieser Stelle dimerisiert die monomere Propionsäure, da sie fern von dem katalytischen Material vorliegt. Da das Dimere nicht wieder durch den Polyäthylenfilm zurückwandern kann, werden Propionsäuremoleküle zwischen den Schichten aus Polyäthylen und Polyester angesammelt, die kondensieren, um flüssige Propionsäure in Tröpfchenform entstehen zu lassen. Wie es bereits ausgeführt wurde, ist flüssige Propionsäure stark assoziiert und wird durch Polyäthylen niedriger Dichte zurückgehalten.

Die am besten zu Lagerung und zum Transport der erfindungsgemäßen Konservierungsmittel geeigneten

Beutel und Beutel aus mehrschichtigem Kraftpapier, [illegible] innere Schicht entweder aus Polyäthylen [illegible] oder aus einer Aluminumfolie besteht. Beutel aus querlaminiertem Polyäthylen hoher Dichte [illegible] einer Stärke von 1,016 × 10^{-3} cm (5,08 × 10^{-3} cm pro Schicht) sind ebenfalls akzeptabel.

Da [illegible] nachgewiesen hat, daß die monomeren Propionsäuremoleküle durch [illegible] Polyäthylenfilm niedriger Dichte hindurchdiffundieren, ermöglicht die Verwendung von Beuteln, [illegible] Film aufgebaut sind, um die Menge der [illegible] Propionsäure bei verschiedenen Mitteln [illegible] zu bestimmen. Daher kann ein Konservierungsmittel, das ein mit Propionsäure beladenes Trägermaterial enthält, in einen versiegelten Beutel aus einem Polyäthylen niedriger Dichte gelagert und [illegible] eines solchen Mittels von Zeit zu Zeit bestimmt werden. Da der Beutel versiegelt ist, kann der [illegible] lediglich auf die Moleküle (d.h. Propionsäuremonomere) zurückgehen, die durch den Polyäthylenfilm treten. Die Beutel, die relativ schnell einen [illegible] Zeitpunkt freigeben, sind diejenigen, die in der [illegible] eine hohe Konzentration an monomeren [illegible] enthalten.

[illegible] erfindungsgemäßen Konservierungsmittel [illegible] Mengen kann mit dem [illegible] werden. [illegible] Propionsäure pro kg Tierfutter [illegible] Prozentsatz [illegible] der Propionsäure [illegible] betragen [illegible] einem Gehalt [illegible] und 5,0 Gewicht-% Verstärkungsmaterial [illegible] Konservierungsmittel [illegible] Tierfutterprodukt [illegible] Propionsäure [illegible]

wurden verwendet, um die [illegible] Mischung zu testen. Vier dieser Beutel [illegible] det, um die 0,25-% Propionsäure-Versuchs-Mischung zu [illegible] proben. In dem Falle jeder der [illegible] einem der Beutel eine Menge zur Bereitstellung von 0,125 g Propionsäure pro kg Tagesration, zu einem der Beutel eine Menge des Fungizids zur Bereitstellung von 0,275 g Propionsäure pro kg Tagesration, zu einem der Beutel eine Menge zur Bereitstellung von 0,5 g Propionsäure pro kg Tagesration und zu einem der Beutel eine Menge zur Bereitstellung von 0,675 g Propionsäure pro kg Tagesration gegeben.

Nachdem die Fungizide der Tagesration zugegeben waren, wurden die so behandelten Rationen 40 Tage lang auf Raumtemperatur gehalten. Nach Ablauf der 40 Tage wurde die Schimmelzahl bestimmt. Die durchschnittliche Schimmelzahl der mit reiner Propionsäure behandelten Tagesration, d.h. der Durchschnitt der vier Anwendungsversuche, betrug [illegible] Schimmelzahlen pro Gramm. Die durchschnittliche Schimmelzahl der mit der 0,25-%-Propionsäure-Menge behandelten Tagesration betrug [illegible] Schimmelzahlen pro Gramm. [illegible] der erfindungsgemäßen Propionsäure-Mengen [illegible]

Beispiel II

Propionsäure (rein) und ein erfindungsgemäßes Konservierungsmittel wurden einer Tagesration von Legegeflügel zugegeben, um die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Materials im Hinblick auf das Abtöten gesunden Schimmelwachstums zu bestimmen. Die verwendete Tagesration hatte eine anfängliche Schimmelzahl von 1 200 000 Kolonien pro Gramm. Die erfindungsgemäßen Konservierungsmittel bestanden aus Propionsäure, die in einem 1/1-Verhältnis auf Verxit adsorbiert war. Sechs Beispiele mit verschiedenen unterschiedlichen Mengen zugegebener Propionsäure wurden verwendet, um sowohl die Propionsäure (rein) als auch das erfindungsgemäße Konservierungsmittel zu erproben. Die Menge des zu der Tagesration gegebenen Fungizids wurde so gewählt, daß 0,25 g pro kg, 0,5 g pro kg, 0,75 g pro kg, 1 g pro kg, 1,25 g pro kg bzw. 1,5 g pro kg zur Anwendung kamen. Somit wurde zu jeder Probe zweimal soviel des Gewichts der Propionsäure/Verxit-Mischung als im Falle der Propionsäure (rein) aus Vergleichsgründen hinzugegeben, um gleiche Mengen an Propionsäure zu liefern. Nachdem die Fungizide zu der zu behandelnden Ration gegeben worden waren, wurde diese 1 Woche lang auf Raumtemperatur gehalten und dann das Schimmelwachstum ausgezählt. Die Tagesration, die mit der Propionsäure in reiner Form behandelt worden war, enthielt im Durchschnitt 1 098 000 Schimmelkolonien pro Gramm, während die Tagesration, die mit der Propionsäure/Verxit-Mischung behandelt worden war, lediglich 517 000 Schimmelkolonien pro Gramm im Durchschnitt enthielt. Daraus ist ersichtlich, daß das erfindungsgemäße Konservierungsmittel nicht nur, wie es im Beispiel I gezeigt wird, das Schimmelwachstum hemmt, sondern auch gebildeten Schimmel abtötet.

Beispiel III

Drei Mischungen mit fungizider Wirkung wurden hergestellt. Eine fungizide Mischung enthielt Propionsäure, die auf gemahlenem Mais einer Teilchengröße von etwa 250 bis 500 µm adsorbiert war, wobei 0,25 Teile Propionsäure auf 1 Teil gemahlenen Mais entfielen. Zwei der fungiziden Mischungen wurden entsprechend der Erfindung hergestellt und bestanden aus auf Verxit adsorbierter Propionsäure. Eine der Mischungen enthielt 0,25 Teile Propionsäure pro Teil Verxit und die andere 1 Teil Propionsäure pro 1 Teil Verxit. Alle drei fungizid wirkenden Mischungen wurden einer Tagesration für Legegeflügel beigegeben, die 6 Tage auf 150°C erhitzt worden war. Sie wurde in sterile Polyäthylenbeutel überführt. Die fungizide Mischung wurde jeweils in verschiedenen Mengen zu jeder der drei Proben gegeben, um eine solche Menge an Propionsäure einzusetzen, daß 0,125 g pro kg Tagesration, 0,25 g pro kg Tagesration und 0,5 g pro kg Tagesration entfielen. Die behandelte Ration wurde 40 Tage auf Raumtemperatur gehalten und dann das Schimmelwachstum bestimmt. Die Tagesration, die mit auf gemahlenem Mais adsorbierter Propionsäure behandelt worden war, enthielt 530 000 Schimmelkolonien pro Gramm. Die Tagesration, die mit einer 0,25/1-Propionsäure/Verxit-Mischung behandelt worden war, enthielt 390 000 Schimmelkolonien pro Gramm, während die Tagesration, die mit der 1/1-Propionsäure/Verxit-Mischung behandelt worden war, lediglich 330 000 Schimmelkolonien pro Gramm enthielt. Es ist daher ersichtlich, daß erfindungsgemäß ein Abtöteausmaß erreicht wird, das über dem "Trägereffekt" liegt, der sich einstellt, wenn Propionsäure auf einem Träger verwendet wird.

Beispiel IV

Wie es oben bereits ausgeführt wurde, dringen monomere Propionsäuremoleküle durch einen Film aus Polyäthylen niedriger Dichte, was zur Bestimmung der relativen Menge an monomeren Propionsäuremolekülen ausgenutzt werden kann, die in dem Dampf oberhalb eines Materials vorliegt, wenn mit dem Dampf über anderen Materialien verglichen wird. Dieses kann dadurch erreicht werden, daß verschiedene Materialien mit einem Gehalt an Propionsäure in Beuteln aus Polyäthylen niedriger Dichte gelagert werden und der jeweilige Gewichtsverlust bestimmt wird. Der Gewichtsverlust ist direkt proportional der Menge der monomeren Propionsäure in der Dampfphase oberhalb des Materials.

Dieses Verfahren wurde angewandt, um die relativen Mengen der monomeren Propionsäure in der Dampfphase oberhalb einer Propionsäure/Verxit-Mischung im Vergleich zu der oberhalb der flüssigen Propionsäure zu bestimmen. Bei dem Versuch wurden drei Beutel der Ausmaße 10 × 20 cm verwendet, die aus Polyäthylen einer niedrigen Dichte und einer Stärke von $7{,}62 \times 10^{-3}$ cm bestanden. In dem Beutel Nr. 1 wurden 50 g einer fungizid wirkenden Mischung eingebracht, die aus Propionsäure/Verxit in einem Verhältnis von 1 : 1 bestand. Der Beutel wurde dann versiegelt. In den Beutel Nr. 2 wurden etwa 30 g flüssige Propionsäure gegeben. Dann wurde er versiegelt. Es verblieb ein größerer Dampfraum in dem Beutel Nr. 2 als in dem Beutel Nr. 1, da die Dichte der Propionsäure größer als die Dichte der fungizid wirkenden Mischung im Beutel Nr. 1 ist. In den Beutel Nr. 3 wurde eine solche Menge an Propionsäure (etwa 78 g) gegeben, daß der Dampfraum in dem Beutel Nr. 3 nach dem Versiegeln etwa der gleiche wie im Beutel Nr. 1 war. Daher enthielt der Beutel Nr. 2 eine Menge an Propionsäure, die etwa gleich der des Beutels Nr. 1 war, während der Beutel Nr. 3 einen Dampfraum aufwies, der etwa dem des Beutels Nr. 1 gleich war.

Die versiegelten Beutel wurden 6 Wochen auf etwa 25 bis 26°C gehalten und wöchentlich gewogen, um den Gewichtsverlust zu bestimmen, der darauf zurückzuführen war, daß monomere Propionsäure durch den Polyäthylenfilm trat. Der prozentuale Verlust an Propionsäure wurde dann berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse werden von der nachfolgenden Tabelle I erfaßt:

Tabelle I

Woche	Propionsäureverlust (%) Beutel Nr. 1	Beutel Nr. 2	Beutel Nr. 3
0	0	0	0
1	12	8	4
2	24	19	9
3	37	27	13
4	47	34	17
5	55	45	22
6	68	53	26

Wie es aus der Tabelle I ersichtlich ist, verlor der

Beutel Nr. 1, der die Propionsäure/Verxit-Mischung enthielt, eine weit größere Menge an Propionsäure als der Beutel, der die flüssige Propionsäure enthielt. Dies weist aus, daß die Menge an monomerer Propionsäure in der Dampf oberhalb der Propionsäure/Verxit-Mischung weit größer ist als oberhalb der reinen Propionsäure.

Es ist in der Literatur berichtet worden, daß im Gleichgewichtszustand bei 25° C 19% der Propionsäure im Dampf oberhalb der Flüssigkeit in monomerer Form vorliegen, während die verbleibenden 81% in der dimeren Form vorliegen. Auf der Grundlage der Ergebnisse des vorstehend beschriebenen Versuches (d. h. auf der Grundlage des Gewichtsverlustes nach 6 Wochen) wurde das anzeigen, daß mindestens 24% der Propionsäure in dem Dampf im Beutel Nr. 1 in der monomeren Form vorlagen. Wenn 19% Monomeres in der Dampfphase zu einem 53%igen Verlust im Beutel Nr. 2 führten, würden 24% Monomeres in der Dampfphase zu einem 67%igen Verlust im Beutel Nr. 1 führen. Die gleichen Ergebnisse können erhalten werden, wenn die Ergebnisse nach 2 Wochen herangezogen werden.

Beispiel V

Entsprechend der Verfahrensweise des Beispiels IV wurde die Menge an monomerer Propionsäure in dem Dampf oberhalb der an gemahlenem Mais adsorbierten Propionsäure mit der Menge an monomerer Propionsäure in dem Dampf oberhalb von an Verxit adsorbierter Propionsäure verglichen. In den Beutel Nr. 1 wurden [illegible] fungizid wirkenden Mittels mit einem Gehalt [illegible] % Propionsäure, adsorbiert an 40 g gemahlenem [illegible] gegeben. In den Beutel Nr. 2 wurden 250 g eines [illegible] fungizid wirkenden Mittels aus 50 g Propionsäure, adsorbiert an 200 g grob gemahlenem Mais, gegeben. Der Beutel Nr. [illegible] enthielt 90 g eines fungizid wirkenden Mittels, [illegible] Propionsäure, adsorbiert an 40 g Verxit enthielt. Die Teilchengröße des Maises betrug etwa 250 bis [illegible] Mais eine größere Dichte [illegible] Beutel Nr. 1 und Nr. 2 waren [illegible] Gewicht der Materialien und die Beutel Nr. 2 und Nr. 3 bezüglich des Volumens des Materials [illegible]. Die versiegelten Beutel wurden bei [illegible] (etwa 25°C) gelagert und periodisch [illegible] das Gewicht verlust (Propionsäureverlust) [illegible]. Die Ergebnisse werden in der Tabelle [illegible] angegeben.

Tabelle II

[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	9	6
[illegible]	4	96
[illegible]	[illegible]	6
[illegible]	1%	86
[illegible]	2%	9%

[illegible] Tabelle II ersichtlich, daß [illegible] Propionsäure in dem Dampf [illegible] Propionsäure/Verxit-Mischung der Beutel [illegible] oberhalb der Mischung aus [illegible] mit den Ergebnissen [illegible] werden, daß die Menge an monomerer Säure in dem Dampf oberhalb des gemahlenen Maises sogar niedriger war als oberhalb der flüssigen Propionsäure, d. h. selbst weniger als 19% Monomeres bei etwa 25° C. Es wird daher geschätzt, daß die Propionsäure in der Dampfphase oberhalb des gemahlenen Maises wahrscheinlich nicht mehr als 10 bis 11% Monomeres ausmacht. Da gemahlener Mais nicht nur ein geeigneter Träger für Propionsäure ist, sondern auch eine Art behandelten landwirtschaftlichen Produkts darstellt, das durch Besprühen mit Propionsäure (rein) konserviert werden kann und konserviert wird, zeigt dieses Beispiel IV, daß lediglich etwa 10 bis 11% der Propionsäure in den Dämpfen in monomerer Form vorliegen, wenn ein landwirtschaftliches Produkt mit Propionsäure (rein) behandelt wird.

Beispiel VI

Es wurde ein Versuch durchgeführt, um zu bestimmen, ob der Anstieg der fungiziden Aktivität einer Propionsäure/Verxit-Mischung auf die erhöhte Verdampfungsgeschwindigkeit bzw. das Verdampfungsausmaß der Propionsäure anstelle erhöhter Mengen an monomerer Propionsäure in dem Dampf zurückzuführen könnte oder nicht. Um diese Möglichkeit zu überprüfen, wurden 31 g eines fungizid wirkenden Mittels mit einem Gehalt von 6 g Propionsäure, die an 25 g gemahlenem Mais adsorbiert waren, in einen offenen Becher gegeben. In einen anderen offenen Becher wurden 31 g eines fungizid wirkenden Mittels gegeben, das 6 g Propionsäure an 25 g Verxit adsorbiert enthielt. Die Becher wurden bei Raumtemperatur belagert und periodisch gewogen, um den Gewichtsverlust zu ermitteln. Da die Becher offen waren, ging praktisch der gesamte Gewichtsverlust auf das Verdampfen der Propionsäure zurück, unabhängig davon, ob sie in monomerer oder dimerer Form vorlag. Nach 2 Tagen waren etwa 42% und nach 5 Tagen etwa 65% der Propionsäure [illegible] Verxit, [illegible] und gemahlenem Mais etwa 77% der Propionsäure nach 2 Tagen und etwa 96% nach 5 Tagen. Es wird die Verdampfungsgeschwindigkeit bei gemahlenem Mais sogar größer als beim Verxit, selbst wenn der gemahlene Mais eine niedrigere fungizide Aktivität hatte.

Beispiel VII

[illegible]

Tabelle III

Tage	Propionsäureverlust (%) Beutel Nr. 1	Beutel Nr. 2	Beutel Nr. 3
0	0	0	0
2	19	19	11
5	42	42	25
8	64	64	37
12	86	88	52
14	92	96	58
16	93	97	63

Der Vergleich der die Beutel Nr. 1 und 2 betreffenden Ergebnisse macht deutlich, daß nicht-expandierter Hydrobiotit im wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie expandierter Hydrobiotit liefert, wobei jeglicher Oberflächeneffekt unberücksichtigt bleibt und gezeigt wird, daß die Bildung monomerer Propionsäure in Wirklichkeit auf einen katalytischen Effekt zurückgeht. Natürlich wird expandierter Hydrobiotit bevorzugt, da die Menge der Propionsäure, die auf expandierten Hydrobiotit aufgebracht werden kann, sehr viel größer als bei nichtexpandiertem Hydrobiotit ist.

Beispiel VIII

Die Verfahrensweise des Beispiels IV wurde angewandt, um die relativen Mengen der monomeren Propionsäure in der Dampfphase oberhalb einer Propionsäure/Verxit-Mischung im Vergleich zu einer Mischung aus expandiertem Perlit und Propionsäure zu bestimmen. Bei dem Versuch wurden vier Beutel der Ausmaße 10 × 20 cm verwendet, die aus Polyäthylen einer niedrigen Dichte und einer Stärke von $7{,}62 \times 10^{-3}$ cm bestanden. In jedem der Beutel Nr. 1 und Nr. 2 wurden 23 g einer Mischung gegeben, die aus 8 g an 15 g expandiertem Perlit adsorbierter Propionsäure bestand. In jeden Beutel Nr. 3 und Nr. 4 wurden 23 g einer Mischung gegeben, die aus 8 g an 15 g Verxit adsorbierter Propionsäure bestanden. Der Verxit entsprach dem im Beispiel I verwendeten. Von dem expandierten Perlit wurde berichtet, daß er durch thermisches Blähen bzw. Expandieren von Perlit bei etwa 825 bis 1100°C hergestellt worden war, und die folgende typische chemische Analyse zeigte, wobei sich alle Prozentangaben auf das Gewicht beziehen:

Siliziumdioxid, SiO_2	72,39%
Aluminiumtrioxid, Al_2O_3	13,95%
Eisenoxid, Fe_2O_3	0,73%
Kalk, CaO	0,57%
Magnesiumoxid, MgO	0,46%
Natriumoxid, Na_2O	3,92%
Kaliumoxid, K_2O	4,07%
Schwefeltrioxid, SO_3	0,003%
Kohlendioxid, CO_2	0,0018%
Verlust beim Glühen, H_2O	3,85%

Von dem expandierten Perlit wurde berichtet, daß er eine durchschnittliche Fülldichte von 0,120 bis 0,192 g/cm³ und eine Teilchengröße von etwa 125 bis 1400 µm aufweist. Die versiegelten Beutel wurden bei Raumtemperatur (etwa 25°C) gelagert und periodisch gewogen, um den Gewichtsverlust (Propionsäureverlust) zu bestimmen. Die Ergebnisse werden durch die Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV

Tage	Propionsäureverlust (%) Beutel Nr. 1	Beutel Nr. 2	Beutel Nr. 3	Beutel Nr. 4
4	20,4	20,7	18,4	20,1
7	29,3	30,2	26,4	28,6
10	50,2	51,6	45,5	49,0
12	67,5	69,4	62,0	66,2
19	82,6	84,2	77,0	81,5
25	94,4	96,2	90,9	95,0

Aus dem Vergleich der Ergebnisse, die sich auf die Beutel Nr. 1 und Nr. 2 beziehen, mit denjenigen der Beutel Nr. 3 und 4 ist ersichtlich, daß der expandierte Perlit im wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie Verxit bei der Bildung monomerer Propionsäure liefert.

Beispiel IX

Es wurde ein Versuch durchgeführt, um die Wirksamkeit der an expandiertem Perlit adsorbierter Propionsäure als Fungizid wirkendes Mittel zu bestimmen. Der expandierte Perlit war der gleiche, der in dem vorausgehenden Beispiel VIII verwendet wurde. Der Versuch wurde mittels zerbrochenen Maises einer Feuchtigkeit von 23 Gew.-% durchgeführt. Zu einer Probe von 200 g des gebrochenen Maises wurden 0,3 g einer Mischung aus Propionsäure und expandiertem Perlit als Adsorptionsmittel in einem 1/1-Gewichtsverhältnis gegeben. Zu einer zweiten Probe von 200 g zerbrochenen Maises wurden 0,15 g flüssige Propionsäure gegeben. Eine dritte Probe von 200 g zerbrochenen Maises wurde nicht mit einem Konservierungsmittel behandelt. Sie diente als Kontrollprobe. Alle drei Proben wurden dann bei Raumtemperatur (etwa 25°C) gelagert und täglich bezüglich der Anzeige einer Pilzaktivität beobachtet. Die erste Probe, die die Propionsäure/Perlit-Mischung enthielt, zeigte keine merkliche Pilzaktivität bis zu etwa 22 Tagen. Die zweite Probe, die mit der flüssigen Propionsäure (rein) behandelt worden war, zeigte eine merkliche Pilzaktivität nach lediglich 10 Tagen, während die dritte Probe bereits nach 5 Tagen Pilzaktivität aufwies.

Aufgrund des obigen Vergleichs stellt sich heraus, daß die Propionsäure (rein) und die Propionsäure/Träger-Mischung nach dem Stande der Technik bei 25°C die Bildung von Propionsäure in monomerer Form nicht bewirken und katalysieren würde. In der Tat scheint es, daß die Menge an monomerer Propionsäure unter Anwendung der bekannten Träger sogar unter den Wert herabgesetzt wird, der in dem Dampf oberhalb flüssiger Propionsäure bei 25°C liegt. Vorzugsweise wird ein Trägermaterial gewählt, das bei 25°C die Bildung von Propionsäure in den Propionsäuredämpfen in einem solchen Ausmaß bewirkt und katalysiert, daß mindestens etwa 22 Gew.-% der Propionsäure in den Dämpfen in monomerer Form vorliegen. Diese 22% liegen gut oberhalb der Menge, die feststellbar ist, wenn Propionsäure allein verwendet wird, und gut oberhalb der mit bekannten Propionsäure/Träger-Mischungen erhaltenen Werte.